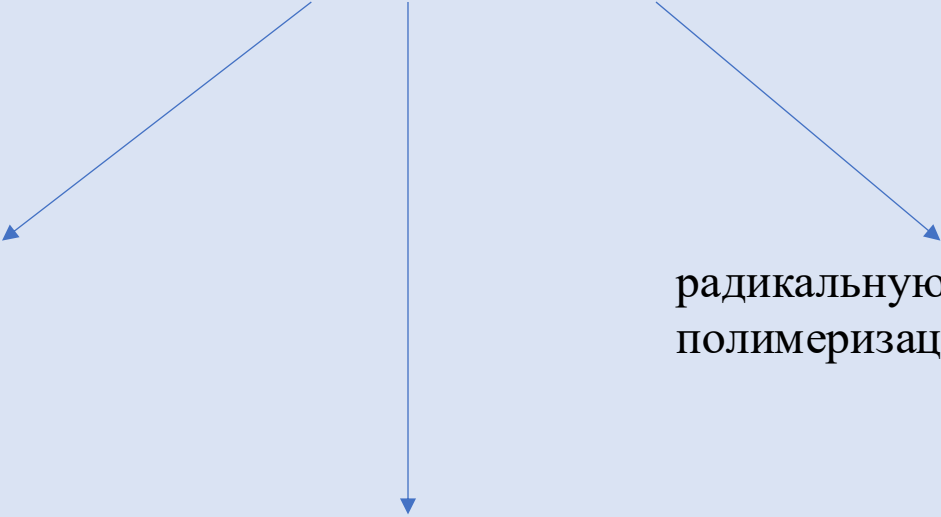


Матричная полимеризация

Лекция 5

Матричная полиреакция

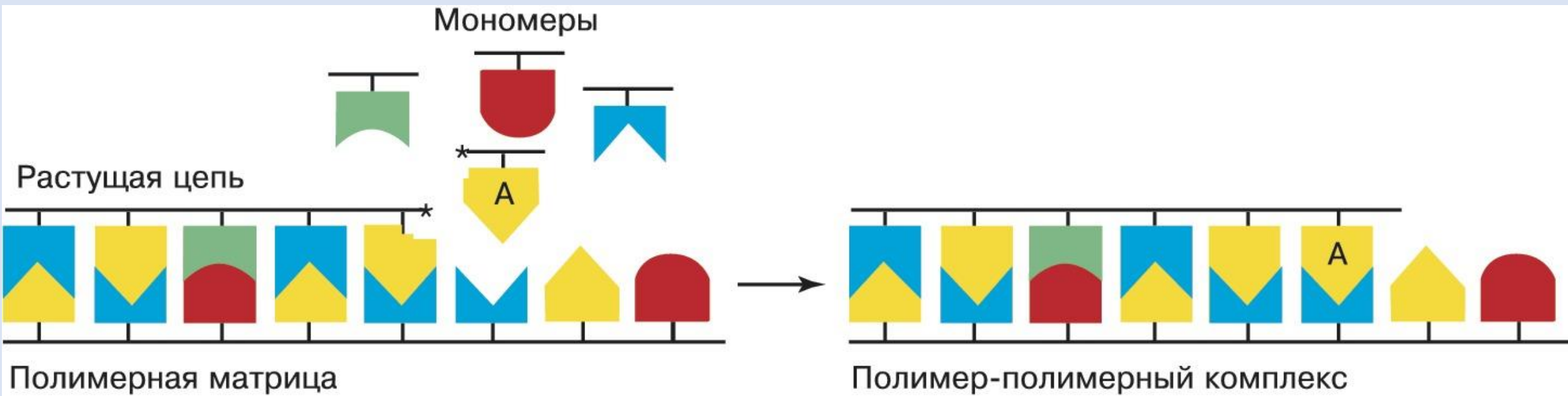
Матричная полиреакция – это химическое превращение мономеров или олигомеров в макромолекулы, осуществляемое в присутствии других макромолекул (матриц). Организация мономеров в таких процессах на полимерных матрицах может осуществляться посредством электростатических взаимодействий, водородных связей и др.



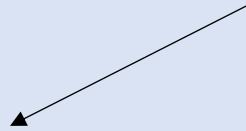
матричную поликонденсацию
(template polycondensation)

радикальную или ионную матричную
полимеризацию (template polymerization)

полиприсоединение или полимеризацию
с раскрытием цикла.



Матричные эффекты



кинетические эффекты

изменении кинетики процесса

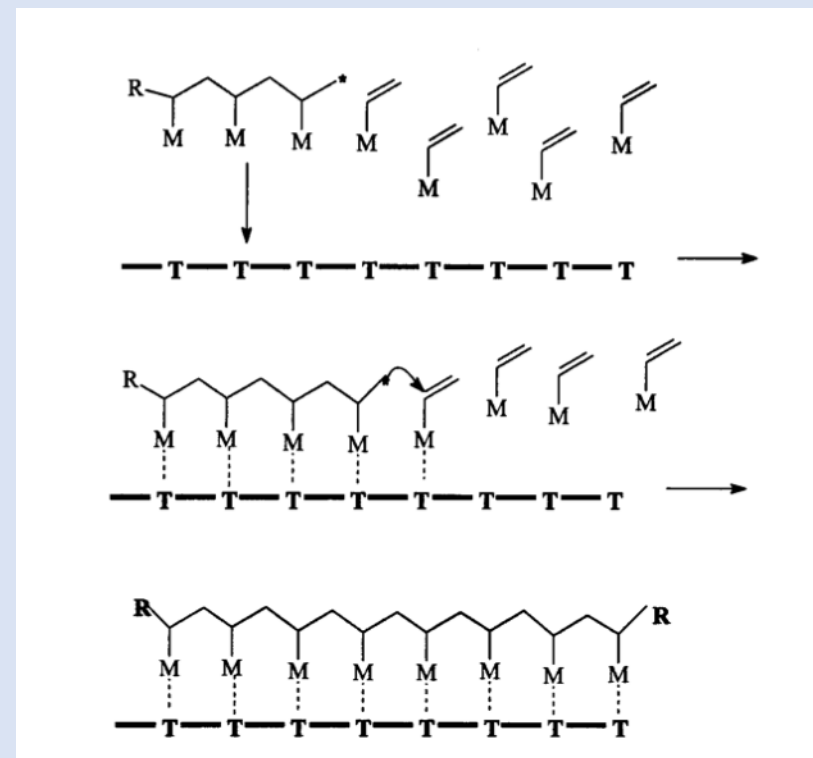
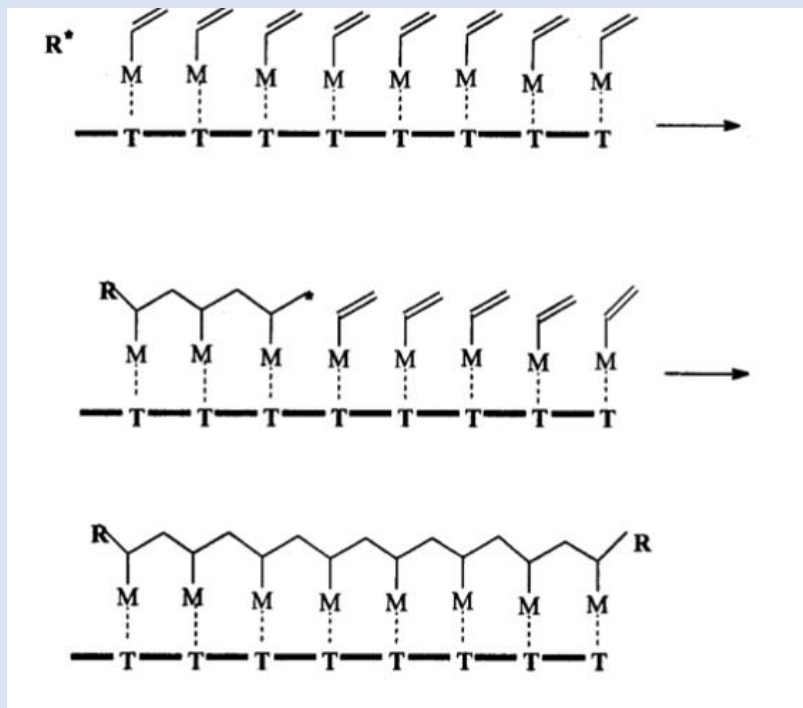
молекулярные эффекты

Изменение молекулярного веса и молекулярно-массового распределения макромолекул, тактичности или последовательности распределения звеньев в макроцепях.

Механизмы протекания

застежка-молния (zip)

Механизм захвата (pick-up)



При матричной полимеризации в дочерней молекуле могут контролироваться:

1. Состав и последовательность расположения химических звеньев (благодаря тому, что матрицы «определяют» партнеров, участвующих в каждом элементарном акте роста);
2. Степень полимеризации (молекулярная масса), которая определяется степенью полимеризации матриц или их неблокированных участков;

Сополимеризация – процесс совместной полимеризации двух или более мономеров. Получаемые при этом ВМС называются *сополимерами*.

В общем виде сополимеризацию двух мономеров можно представить схемой:



Получение сополимеров решает три задачи:

- устранение недостатков гомополимеров;
- придание сополимеру достоинств одного из гомополимеров;
- расширяет ассортимент способных к сополимеризации мономеров, так как некоторые из них самостоятельно плохо полимеризуются (например, малеиновый ангидрид); они проявляют должную активность только при сополимеризации с другими мономерами. Бывает и так, что два гомополимеризующихся мономера не вступают в реакцию сополимеризации (стирол с винилацетатом), но в присутствии третьего (метилметакрилата) хорошо сополимеризуются.

Сополимеризация является наиболее доступным и эффективным методом модификации полимеров.

Типы и номенклатура сополимеров

1. Неустановленный тип сополимера: поли(стирол-со-метилметакрилат)
2. Статистические сополимеры ААВААВВВАВВААВА, у которых взаимное расположение мономерных остатков А и В носит случайный характер и эти остатки размещены вдоль цепи беспорядочно, согласно законам статистики – стат-, именно они составляют основу промышленного производства сополимеров.
3. Чередующиеся сополимеры АВВАВАВАВАВАВ, в них наблюдается строгое чередование звеньев мономеров в цепи макромолекулы – чер-.
4. Блок-сополимеры АААААВВВВВВВААААА, сополимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (характеризующиеся линейным расположением полимерных блоков каждого сомономера), сменяющие друг друга в пределах макромолекулы – блок-.
5. Привитые сополимеры, к внутренним (неконцевым) звеньям макромолекулы одного химического строения могут быть присоединены одна или несколько цепей другого строения (т.е. образуется разветвленная макромолекула) – прив-.



Random Copolymer



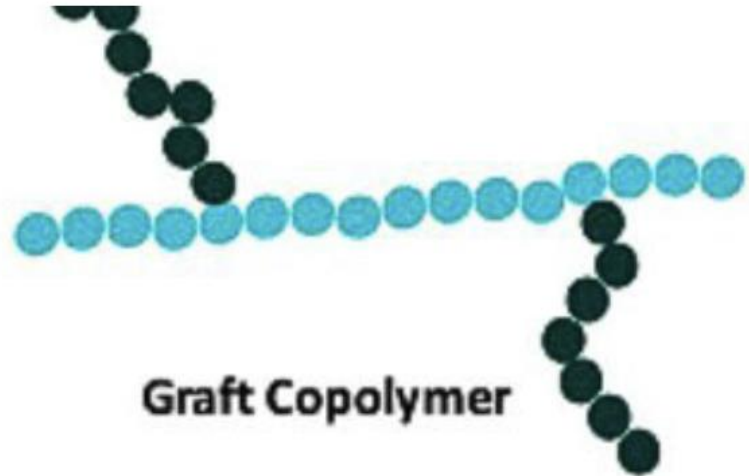
Block Copolymer



Alternating Copolymer



Gradient Copolymer



Graft Copolymer



Periodic Copolymer



Aperiodic Copolymer

Распределение звеньев в макромолекулах сополимеров



✓ Статистические сополимеры: в макромолекуле сополимера распределение мономерных звеньев описывается известным законом статистики

✓ Чередующиеся (для 2-х мономерных звеньев): в макромолекуле сополимера мономерные звенья чередуются



✓ Периодические: упорядоченная последовательность из более, чем двух мономерных звеньев



✓ **Градиентные:** состав макромолекулы изменяется непрерывно вдоль цепи



✓ **Блок-сополимеры:** линейные макромолекулы с длинными (полимерными) блоками одинаковых звеньев, разделенными длинными (полимерными) блоками других звеньев



✓ **Привитые сополимеры:** разветвленные макромолекулы, у которых основная цепь состоит из звеньев одного мономера, а к ней **ковалентно** присоединены одна или более боковых макромолекул, построенных из звеньев другого мономера



Преимущество	Описание
Настраиваемые свойства	Свойства можно настроить, регулируя пропорции и расположение мономеров.
Повышенная механическая прочность и химическая стойкость.	Проявляет свойства, недостижимые с помощью гомополимеров.
Экономическая эффективность	Может заменить металлы или более сложные материалы.
Расширенная совместимость	Улучшение совместимости между несовместимыми в противном случае материалами.
Новые материалы	Сополимеризация может привести к созданию уникальных материалов
Хорошие физические свойства	Гибкость, эластичность и жесткость можно настроить.
Более простая обработка	Более низкая температура обработки и более широкое окно обработки
Лучшая долгосрочная производительность	Превосходная термическая стабильность, стойкость к окислению и сопротивление ползучести.

Недостаток	Описание
Комплексное производство	Сополимеризация более сложна из-за управления несколькими материалами с разной степенью реакционной способности.
Менее предсказуемые свойства	Достижение определенных свойств сополимеров может оказаться менее предсказуемым.
Более высокие затраты	Использование нескольких мономеров и дополнительная сложность процесса увеличивают производственные затраты.
Проблемы совместимости	Некоторые мономеры несовместимы, что препятствует или усложняет образование определенных сополимеров.
Более слабые механические свойства	–
Более низкая термостойкость	–